

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 30 46 978 A 1

21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
23 Offenlegungstag:

P 30 46 978.4
12. 12. 80
17. 9. 81

51 Int. Cl. 3:
C 08 F 220/00
C 08 F 220/68
C 08 F 220/34
C 02 F 1/56

DE 30 46 978 A 1

34 Unionspriorität: 32 33 31
14.12.79 FR 7930711

72 Erfinder:

Cabestany, Jean, 83240 Stains, FR; Trouve, Claude, 75005
Paris, FR

71 Anmelder:
Société Française Hoechst, 92080 Puteaux,
Hauts-de-Seine, FR

74 Vertreter:
Deufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.rer.nat.; Schön, A.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys., Pat.-Anw.,
8000 München

54 Kationische Polyelektrolyte und deren Verwendung

DE 30 46 978 A 1

MÜLLER-BORÉ · DEUFEL · SCHÖN · HERTEL

PATENTANWÄLTE

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

3046978

12. Dez. 1980

DR. WOLFGANG MÜLLER-BORÉ
(PATENTANWALT VON 1927 - 1978)
DR. PAUL DEUFEL, DIPL.-CHEM.
DR. ALFRED SCHÖN, DIPL.-CHEM.
WERNER HERTEL, DIPL.-PHYS.

D/R/Hf - S 3264

SOCIÉTÉ FRANÇAISE HOECHST
Puteaux, Frankreich

Kationische Polyelektrolyte und deren Verwendung

Patentansprüche

1. Pulverförmige wasserlösliche kationische Polyelektrolyte aus Copolymeren von Acrylamid und quaternärem oder in Salzform vorliegendem Dimethylaminoäthylacrylat, mit einer in molarer Natriumchloridlösung bei 25°C gemessenen logarithmischen Viskositätszahl von über 6 dl/g und einer gemessenen Kationizität von über 90% der theoretischen Kationizität, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehr als 50 Mol-% kationische Einheiten enthalten, die längs den Copolymerketten regelmäßig verteilt sind.
2. Kationische Polyelektrolyte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dimethylaminoäthylacrylat in Form des Hydrochloridsalzes vorliegt.

130038/0712

3. Kationische Polyelektrolyte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dimethylaminoäthylacrylat mit Methylchlorid quaternisiert ist.
4. Verwendung der pulverförmigen wasserlöslichen kationischen Polyelektrolyte nach Ansprüchen 1 bis 3 zur Koaleszenz von Emulsionen und/oder zur Auflockerung von sehr kolloidalen hydrophilen Suspensionen mit hohem Gehalt an flüchtigen Stoffen und/oder hohem Zeta-Potential, vom Typ organische, mineralische, biologische, stabilisierte oder digerierte Abwässer, in Mengen von 1 bis 5 kg pro Tonne zu behandelnde Trockensubstanz.
5. Verwendung nach Anspruch 4 zur Behandlung von Abwässern, deren durch Vergasen der Abwässer in einem Ofen von $575 \pm 25^{\circ}\text{C}$ bestimmte und in g pro 100 g Abwasser-Trockensubstanz ausgedrückte Gehalt an flüchtigen Verbindungen 50% oder mehr beträgt.

130038/0712

COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen angegebenen Gegenstand.

Seit einigen Jahren werden auf dem Gebiete der Bekämpfung von Umweltverschmutzung kationische Polyelektrolyte zur Dehydratisierung von aus Abwasserreinigungsanlagen stammenden Abwässern verwendet.

Für diesen Zweck werden insbesondere Copolymere aus Acrylamid und kationischen Monomeren mit höherem Molekulargewicht eingesetzt. Aus der FR-PS 2 390 983 sind z.B. pulverförmige wasserlösliche kationische Polyelektrolyte auf der Basis von Acrylamid und quaternisiertem oder in Salz von vorliegendem Dimethylaminoäthylacrylat bekannt, die 10 bis 50 Mol-% längs der Copolymerketten gleichförmig verteilte kationische Einheiten aufweisen und außerdem eine bei 30°C in einer molaren Natriumchloridlösung gemessene logarithmische Viskositätszahl (Intrinsikviskosität) von über 6 dl/g sowie eine gemessene Kationizität von über 90% der theoretischen Kationizität besitzen und zur Ausflockung von in Städten anfallenden Schlamm- und Schmutzstoffen in Abwässern dienen.

Für die Koaleszenz von Emulsionen und/oder zur Ausflockung von sehr kolloidalen hydrophilen Suspensionen mit hohem Gehalt an flüchtigen Verbindungen und/oder mit hohem Zeta-Potential, z.B. von bestimmten organischen, mineralischen, biologischen, stabilisierten oder digerierten Abwässern erweisen sich jedoch derartige Polyelektrolyte als unbefriedigend.

130038/0712

COPY

Es zeigte sich jedoch, daß die erfindungsgemäßen pulverförmigen wasserlöslichen kationischen Polyelektrolyte mit 50 bis 99 Mol-% längs der Copolymerketten gleichförmig verteilten kationischen Einheiten, die gleichzeitig eine bei 25°C in einer molaren Natriumchloridlösung gemessene logarithmische Viskositätszahl von über 6 dl/g und eine gemessene Kationizität von über 94% der theoretischen Kationizität haben, zur Ausflockung derartiger kolloidaler Abwässer mit hohem Gehalt an flüchtigen Verbindungen und ganz allgemein zur Ausflockung von kolloidalen Suspensionen sowie zur Koaleszenz von Emulsionen in besonders vorteilhafter Weise geeignet sind.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere, die eine beträchtliche Ladungsdichte haben, z.B. zur Dehydratation von städtischen und/oder industriellen Abwässern, führt zu zahlreichen Vorteilen. So kann z.B. die angewandte Menge vermindert werden und trotzdem ist ein voll befriedigender und geregelter Betrieb der Anlage sichergestellt: Es fällt ein nicht verstopfender Filterkuchen mit angemessenem Volumen und passender Trockenheit an, der somit leicht zu handhaben ist, korrekte Abwasserdurchsätze ermöglichen eine gute Amortisation der Anlagen, die Zentrifugationsausbeuten liegen immer über 98% für mit durchgehendem Klärapparat ausgestattete Anlagen, und die klaren Filtrate enthalten immer weniger als 1g Trockensubstanz pro l bei mit Bandfiltern ausgestatteten Anlagen.

Es wurden die Reaktivitätswerte r_1 und r_2 für die folgenden Monomerenpaare bestimmt: Acrylamid-Dimethylaminoäthylacrylat als Hydrochloridsalz (im folgenden abgekürzt AAM-CHA), Acrylamid-Dimethylaminoäthylacrylat quaternisiert mit Methylchlorid (im folgenden abgekürzt AAM-CMA) und Acrylamid-Dimethylaminoäthylmethacrylat quaternisiert mit Methylchlorid (im folgenden abgekürzt AAM-CMM). Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I aufgeführt.

130038/0712

COPY

12.12.80

- 5 -

3046978

Tabelle I

Monomerenpaare	Reaktivitätswerte	
	r_1	r_2
AAM - CHA	0,80	0,55
AAM - CMA	0,72	0,66
AAM - CMM	0,20	1,75

Diese Reaktivitätsbestimmungen wurden entweder nach der Methode von Yezrelev et al, Vysokomol. Soedineniya, 1969, 11 (8), 1670 oder nach der Methode von T. Kelen et al., J. Polymer. Sci., 1977, 15, 3047 - 3074 durchgeführt.

Diese Reaktivitätswerte ergeben Einbau- und Zusammensetzungskurven, die für die Copolymere auf der Basis von quaternisierter oder in Salzform vorliegendem Dimethylaminoäthylacrylat günstig sind, was zu einer homogenen Verteilung der kationischen Segmente längs der Copolymerketten führt. In der folgenden Tabelle wird als Funktion des molaren Prozentgehalts des im Copolymeren vorliegenden kationischen Monomeren der Prozentsatz an Copolymer, das eine Zusammensetzung von $\pm 10\%$ der gewünschten Zusammensetzung besitzt, aufgeführt.

Tabelle II

Mol-% kationisches Monomer	% Copolymere mit einer Zusammensetzung von $\pm 10\%$ der gewünschten Zusammensetzung		
	AAM - CMA	AAM - CHA	AAM - CMM
30	99	99,8	8
50	89	91	15,7
70	61,6	86,2	36,9
80	98,9		22,9
90	96,4	98,6	94,4

130038/0712

COPY

Die Ergebnisse zeigen, daß sich im Falle der Monomerenpaare AAM-CMA und AAM-CHA die Zusammensetzung des Copolymeren weniger von der ursprünglichen Zusammensetzung des monomeren Gemisches entfernt als im Falle des Monomerenpaares AAM-CMM. Die aus den Monomerenpaaren AAM-CHA und AAM-CMA erhaltenen Copolymere besitzen daher eine regelmäßigere Verteilung der kationischen Einheiten als die aus dem Monomerenpaar AAM-CMM erhaltenen Copolymere.

Werden nach T. Alfrey und C. Price, J. Polymer, Sci. 1947, 2, 101, die Koeffizienten e und Q berechnet, welche die Polarität der Äthylenischen Bindung bzw. die Reaktivität des Monomeren in Bezug auf die Reaktivitätswerte bestimmen, so werden die in Tabelle III aufgeführten Werte erhalten.

Tabelle III

Monomere	Q	e
AAM	1,120	0,190
CHA	1,663	1,096
CMA	1,907	1,262
CMM	6,804	1,215

Ein erhöhter Wert für den Koeffizienten Q zeigt an, daß die Reaktivität des Monomeren, d.h. seine Tendenz zur Anlagerung an ein Radikal, stark ist. Da es sich bei den Radikalen, die den von Methacrylsäure abgeleiteten Monomeren entsprechen, um tertiäre Verbindungen handelt, sind sie daher stabiler als die Radikale, welche von Derivaten der Acrylsäure stammen; die Folge davon ist daher eine eindeutig schwächere Reaktivität.

Die erfindungsgemäßen Copolymere besitzen außerdem eine nach den klassischen Methoden bei 25°C in einer molaren Natriumchloridlösung gemessene logarithmische Viskositätszahl, die immer über 6 dl/g liegt, sowie eine gemessene Kationizität

130038/0712

von über 94% der theoretischen Kationizität, wohingegen, wie noch gezeigt werden wird, die dem Monomerenpaar Acrylamid-quaternisiertes oder in Salzform vorliegendes Dimethylamino-äthylmethacrylat entsprechenden Copolymere nicht gleichzeitig diese beiden Eigenschaften aufweisen.

Mit theoretischer Kationizität eines Copolymeren wird die Zahl der kationischen Milliäquivalente bezeichnet, die theoretisch pro g Copolymer vorliegen.

Für ein Copolymer aus x Mol-% Acrylamid mit dem Molekulargewicht A und x Mol-% kationischem Monomer mit dem Molekulargewicht B, d.h. für ein Copolymer, dessen mittleres Molekulargewicht \bar{M} einer Struktureinheit durch die Beziehung $\bar{M} = \frac{x A + y B}{100}$ gegeben ist, wird die theoretische Kationizität durch die Formel $C_t = \frac{10 y}{\bar{M}}$ wiedergegeben.

Die gemessene Kationizität des erfindungsgemäßen Copolymeren wird nach einer Methode bestimmt, welche in der Druckschrift J.A. Gautier und P. Malangeau, Mise au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologie, Verlag Masson & Co., Paris, Band 17, Seite 83, beschrieben wird und die darin besteht, daß man die kationischen Komponenten mit Hilfe einer 0,004 M-wässrigen Lösung eines anionischen grenzflächenaktiven Mittels, nämlich Natriumdioctylsulfosuccinat, im abgepufferten Milieu Wasser-Chloroform in Gegenwart von Methylgelb bestimmt. Die gemessene Kationizität wird in Milliäquivalent pro g ausgedrückt.

Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäßen Copolymere eine gemessene Kationizität besitzen, die immer sehr nahe der theoretischen Kationizität liegt, während die entsprechenden Copolymere mit Methacrylat anstelle von Acrylat eine gemessene Kationizität aufweisen, die nur dann nahe der theore-

130038/0712

COPY

tischen Kationizität liegt, wenn es sich um Copolymere mit hohem Gehalt an kationischen Einheiten handelt. Eine nahe der theoretischen Kationizität liegende gemessene Kationizität zeigt eine gute Verteilung der kationischen Einheiten längs der Ketten an; wenn die kationischen Einheiten in Gruppen vorliegen statt regelmäßig verteilt zu sein, neigen die Ketten zur Bildung von Knäueln, in denen die kationischen Einheiten von den Reaktionspartnern nicht erreicht werden und ihre Rolle nicht zufriedenstellend spielen können.

Die folgende Tabelle IV gibt die Werte wieder für die logarithmische Viskositätszahl bzw. Intrinsikviskosität (η), ausgedrückt in dl/g und für die theoretische und gemessene Kationizität, ausgedrückt in kationischen Milliäquivalenten pro g Copolymer, für eine gewisse Anzahl von Homo- oder Copolymeren, die aus den Monomeren AAM, CHA, CMA, CMM und CHM gebildet sind.

000000

3046978

- 9 -

Tabelle IV

kationisches Monomer	Mol-% kationisches Monomer	theoretische Kationizität C_t	gemessene Kationizität C_m	$\frac{C_m}{C_t}$ in %	(η) dl/g
MSM	50	2,82	2,75	97%	<6
CMX	100	4,81	4,8	100%	4,0
CMA	100		5,1	99%	9,1
CHA	70		4,5	94,5%	14,5
CHA	100		5,4	96,9%	10,2
CHM	100	5,16	4,9	95%	4,8

180038/0712

Experimentell wurde die anzuwendende Menge K/T bestimmt, ausgedrückt in kg Copolymer pro Tonne Trockensubstanz, die in den zu reinigenden Abwässern enthalten ist, um einen geregelten und zufriedenstellenden Betrieb der Anlagen zu erzielen, ohne Verstopfung oder Verklebung des Filterkuchens auf den Bandfiltern, für Abwasser des verschiedensten Ursprungs, z.B. für Stadt-, Industrie- und nach verschiedenen Techniken vorbehandelte Abwässer, beispielsweise digerierte, stabilisierte und biologische Abwässer mit variierenden Konzentrationen an Trockensubstanz Ms und einem Verhältnis von flüchtigen Verbindungen zu Trockensubstanzen Mv/Ms zwischen 50 und 85%.

Die Konzentration an Trockensubstanz eines Abwassers wird durch Trocknen des Abwassers bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt und in g/100 g Abwasser ausgedrückt.

Der Gehalt an flüchtigen Verbindungen im Abwasser Mv wird bestimmt durch Vergasung des Abwassers in einem Ofen von $575 \pm 25^\circ\text{C}$ und er wird ausgedrückt in g Trockensubstanz pro 100 g Abwasser.

Biologische Abwässer werden hydrophile organische Abwässer genannt, die bei lang dauernder Belüftung der Abfallwässer industriellen und/oder städtischen Ursprungs anfallen, z.B. aus Abwässern von Brauereien, Molkereien und Petrochemieindustrien.

Mit stabilisierten Abwässern werden hydrophile organische Abwässer bezeichnet, die hauptsächlich aus Reinigungsanlagen von städtischen Abwässern stammen und einem aeroben Abbau unterworfen würden, d.h. mineralisierte Abwässern.

Digerierte Abwässer werden hydrophile organische Abwässer genannt, die hauptsächlich aus Reinigungsanlagen für städtische Abwässer stammen und einem anaeroben Abbau unterworfen werden.

130038/0712

COPY

In Tabelle V sind die Ergebnisse von Versuchen zusammengefaßt, die mit erfindungsgemäßen Copolymeren erhalten wurden im Vergleich mit den in der FR-PS 2 390 983 beschriebenen Copolymeren sowie mit Homopolymeren von Dimethylaminoäthylmethacrylat, das mit Methylchlorid quaternisiert ist (CMM) und ferner mit Homopolymeren von Dimethylaminoäthylacrylat, das mit Methylchlorid quaternisiert ist (CMA).

Tabelle V

Typ der Abwässer	Biologische Abwässer	Stabilisierte Abwässer		digerierte Abwässer
Ursprung der Abwässer	Nahrungsmittel-industrie	städtisch A	städtisch B	städtisch D
Trockensubstanz Ms	2,6%	2,4%	2,55%	4,4%
flüchtige Verb. Trockensubst.	84,5%	74,7%	71,8%	53%
Dosierung				
Poly-mertyp	K/T	K/T	K/T	K/T
100%CMA		2,5	3,5	3,4
80%CMA-20%AAM		2,65	3,25	2,5
70%CMA-30%AAM	5	2,25	3	2,6
60%CMA-40%AAM		2,55	3,25	2,4
50%CMA-50%AAM		3	3,25	2,1
30%CMA-70%AAM		2,75 (1)	3,25 (1)	
100%CMM	6	2,9 (1)	3,4	4,8

(1) Verklebung des Filterkuchens auf dem Filttertuch

Die Ergebnisse zeigen die eindeutige Überlegenheit der erfindungsgemäßen Copolymere zur Dehydratation von Abwässern mit hohem Gehalt an flüchtigen Verbindungen: städtische Anlage A. Die Verwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren mit mehr als 50 Mol-% kationischen Monomeren verhindert das Verkleben und Verstopfen der Bandfilter und ermöglicht ein leichtes Abheben des Filterkuchens, der sich in Bezug auf Trockenheit und Volumen als vorteilhaft erweist. Insbesondere Copolymere mit 70 Mol-% CMA und 30 Mol-% AAM erweisen sich als vorteilhaft für diesen Typ von Abwässern, die reich an

flüchtigen Verbindungen sind.

In Tabelle VI sind die Betriebsparameter einer Stadtabwasserreinigungsanlage zur Behandlung von organischen und stabilisierten Abwässern mit einem Trockensubstanzgehalt von 2,04% und einem Verhältnis von flüchtigen Verbindungen zu Trockensubstanzen Mv/Ms von 60% aufgeführt, wobei als Dehydratationsmittel für die Abwässer ein Copolymer CHA - AAM, 70/30, verwendet wurde. Diese Anlage war mit einem Doppelbandfilter ausgestattet, dessen Bandgeschwindigkeit auf 1 m/min eingestellt worden war.

Tabelle VI

Einspeisung			Ausflockung			Feststoff-Extrakt
Verbrauch m ³ /h	Ms g/100 g	Verbrauch kg Ms/h	Typ des Flockungs- mittels	Verbrauch an Flock- ungsmittel g/h	angewandte Dosis K/T	in g Ms pro 100 g Filter- kuchen
11,35	16,9	191	70% CHA- 30% AAM	322	1,7	13,3
15,77	16,9	266	"	522	1,95	13,5
11,35	20,4	232	100% CHM	733,7	3,2	13,6

Die Ergebnisse zeigen, daß zur Erzielung eines Filterkuchens mit der gleichen Trockenheit von $13,5 \pm 0,2$ g Trockensubstanz pro 100 g Filterkuchen die angewandte Dosis K/T an Polyelektrolyten, ausgedrückt in kg pro Tonne im Abwasser enthaltenen Trockensubstanzen, eindeutig niedriger liegt für den erfindungsgemäßen Polyelektrolyten aus 70 CHA - 30 AAM.

Es ist bekannt, daß die Ester der Acrylsäure im allgemeinen und Dimethylaminoäthylacrylat im besonderen viel leichter hydrolysierbar sind als die entsprechenden Ester der Methacrylsäure. Durch einfaches Auflösen der Verbindungen in Wasser, was eine Lösung von pH 11 ergibt, wird gefunden, daß bei 20°C Dimethyl-

aminoäthylmethacrylat sich sehr wenig hydrolysiert, nämlich 6% in 30 min, wohingegen in der gleichen Zeitspanne 50% des Dimethylaminoäthylacrylats hydrolysiert werden. Bei einem pH-Wert von 5,5 bis 6 ist die Hydrolyse des Dimethylaminoäthylacrylats schwächer und sie beträgt in 1 h 0,8% bei 40°C bzw. 3,8% bei 60°C, doch sie ist noch immer 4 bis 5 mal rascher als diejenige des entsprechenden Esters der Methacrylsäure.

Ähnliche Ergebnisse werden in der Literatur für die Hydrolyse von Polymeren der Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure beschrieben. So werden z.B. in der Enzyklopädie Kirk-Othmer, 2. Auflage, Band 13, Seite 344 unter anderem die Arbeiten von G. Smets et al., J. Polymer Sci., 1959, 41, 375-380 zitiert, welche zeigen, daß die Polymere des Methylmethacrylats sehr viel widerstandsfähiger gegenüber Hydrolyse sind als die Polymere des Methylacrylats und daß dieses unterschiedliche Verhalten sehr ausgeprägt ist und in 30 min die letztgenannten Verbindungen in einer Ausbeute von 98,7% hydrolysiert sind, wohingegen die erstgenannten Verbindungen nur zu 11% innerhalb von 16 h hydrolysiert werden.

Es ist ferner bekannt, daß die Polymerisation von Derivaten der Acrylsäure stark exotherm ist. So beträgt z.B. die Polymerisationswärme von Acrylamid $19,8 \pm 0,7$ kcal/mol (FR-PS 2 246 573). Das Problem ist, die Polymerisation von quaternisiertem oder in Salzform vorliegendem Dimethylaminoäthylacrylat beherrschen zu können, insbesondere im Hinblick auf die Erzielung von Copolymeren in Pulverform ohne Abbau der kationischen Kette.

Der Stand der Technik beschreibt verschiedene Verfahren zur Lösung dieses Problems. So ist z.B. aus der US-PS 4,138,539 ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren bekannt unter Einsatz einer mobilen Polymerisationszone, doch erfordert

dieses Verfahren einen hohen materiellen Einsatz, der durch andere Fabrikationen nicht rentabilisiert werden kann, wie dies beim klassischen und polyvalenten Material der Fall ist.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Erzielung von erfindungsgemäßen Polyelektrolyten in Pulverform, das so wenig wie möglich Wasser enthält und eine nachträgliche Zerkleinerung überflüssig macht, wobei Staubentwicklung und Feinteilchenbildung sehr lästig für den Verbraucher sind.

Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, daß Copolymere aus Acrylamid und quaternisiertem oder in Salzform vorliegendem Dimethylaminoäthylacrylat relativ leicht herstellbar sind in einer wässrigen Lösung unter Bewirkung der Copolymerisation bei einem geeigneten pH; dabei werden jedoch selbst bei geringen Konzentrationen Gele gebildet, deren Überführung in Pulverform fast unmöglich ist. Für den industriellen Gebrauch ist es vorteilhafter, wenn die Polyelektrolyte in Form von Pulver vorliegen, da diese leichter und billiger zu transportieren sind als wässrige Lösungen.

Die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte können nach jedem geeigneten Verfahren hergestellt werden. Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform erfolgt z.B. die Copolymerisation von Acrylamid und quaternisiertem oder in Salzform vorliegendem Dimethylaminoäthylacrylat in geeigneten Mengenverhältnissen in einer umgekehrten Emulsion Wasser-in-Öl (d.h. in Wasser in Gegenwart eines mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittels) und unter Verwendung eines Initiators bei einem pH-Wert zwischen 3 und 6, vorzugsweise zwischen 4,5 und 6, und anschließender Dehydratation bei einer Temperatur von unter 80°C in solcher Weise, daß jede Hydrolyse vermieden wird. Die Dehydratation kann in verschiedener Weise erfolgen, z.B. durch azeotrope Destillation des Wassers mit dem bei der Polymerisation ver-

wendeten Lösungsmittel, falls das letztere dies ermöglicht, oder durch Dekantieren, Filtrieren, Waschen mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel wie Aceton und Trocknen des Polymeren im Fluidisierbett bei einer Temperatur von unter 75°C.

Beim verwendeten organischen Lösungsmittel handelt es sich um einen aliphatischen oder cyclischen Kohlenwasserstoff wie Heptan, Mischungen von verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit C₁₀ bis C₁₂ oder Cyclohexan.

Bevorzugt werden Heptan und Cyclohexan, welche eine azeotrope Dehydratation des Copolymeren ermöglichen. Die Konzentration des Monomeren in der wässrigen Phase kann, wie oben bereits erwähnt, 40 bis 70% betragen und das Monomerengemisch kann 50 bis 99 Mol-% kationisches Monomer enthalten.

Als Initiator kann jedes beliebige klassische Initiierungssystem dienen, z.B. Photoinitiatoren in Gegenwart von Licht, Azoverbindungen, Peroxide, organische Hydroperoxide (Benzoylperoxid und Cumolhydroperoxid) und Alkalipersulfate für sich allein oder in Anwesenheit von Aktivatoren wie tertiären Aminen (Dimethyl-p-toluidin und Triäthanolamin), organische Salze und Komplexe von Übergangsmetallen (Cobalt-II-octoat und Eisen-III-acetylacetonat) und Alkalisulfite -thiosulfate und -metasulfite.

Bei den verwendeten Emulgiermitteln handelt es sich natürlich um solche auf der Basis HLB (Hydrophilic lipophilic balance) mit hydrophil-lipophilem Gleichgewicht, vorzugsweise um Sorbitanfettsäurester, z.B. Sorbitanmonooleat.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

Copolymer AAM - CMA 30/70

In einen 2 l-Kolben wurde eine Lösung von 4 g Sorbitanmonooleat in 468 g Cyclohexan eingebracht und nach Verdrängen der Luft durch Stickstoff wurde unter Stickstoff und unter Rühren eine Lösung von 172,8 g (0,89 Mol) mit Methylchlorid quaternisiertes Dimethylaminoäthylacrylat (CMA) und 27,2 g (0,38 Mol) Acrylamid (AAM) in 200 g Wasser, deren pH-Wert durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure auf 4,5 eingestellt worden war, zugegeben.

Unter dauerndem Rühren und unter Stickstoffatmosphäre wurde sodann eine Lösung von 0,043 g 70%igem Cumolhydroperoxid in 12 g Cyclohexan zugesetzt und einige Minuten später wurde tropfenweise eine Lösung von 0,040 g Natriummetabisulfit in 10 g Wasser zugegeben. Daraufhin setzte die Copolymerisationsreaktion ein und die Reaktionstemperatur erreichte nach 5 bis 10 min 70 bis 75°C. Nach 1 h langem Rühren unter Sieden wurde das Wasser durch azeotrope Destillation bis zu einem restlichen Wassergehalt von 15% entfernt. Danach wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat wurde mit 170 ml Cyclohexan gewaschen und schließlich im Fluidisierbett bei 95°C 30 min lang getrocknet. Auf diese Weise wurde ein AAM - CMA 30/70-Copolymer in Pulverform von 96% Trockenextrakt gewonnen, das in Wasser vollständig löslich war und eine bei 25°C in molarer Natriumchloridlösung gemessene logarithmische Viskositätszahl von 8,5 dl/g sowie eine gemessene Kationizität von 4,2 mäg/g, entsprechend 94,5% der theoretischen Kationizität, aufwies.

130038/0712

| COPY

Beispiele 2 bis 3

Copolymere AAM - CMA 20/80 und 40/60

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt unter Verwendung von 0,95 Mol mit Methylchlorid quaternisiertem Dimethylaminoäthylacrylat (CMA) und 0,24 Mol Acrylamid (AAM) bzw. von 0,83 Mol CMA und 0,55 Mol AAM. Auf diese Weise wurden die AAM - CMA - Copolymere mit einem Gehalt an 80 Mol-% CMA und 20 Mol-% AAM bzw. 60 Mol-% CMA und 40 Mol-% AAM erhalten. Diese Copolymere wiesen eine gemessene Kationizität von über 94% der theoretischen Kationizität auf.

Beispiel 4

Copolymer AAM - CHA 30/70

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt unter Verwendung von 0,95 Mol Dimethylaminoäthylacrylat-hydrochlorid und 0,41 Mol Acrylamid, erforderlichenfalls unter Einstellung des pH-Werts der wässrigen Lösung auf 4,5 durch Zugabe von verdünnter Salzsäure oder verdünntem Ammoniak.

Auf diese Weise wurde ein AAM - CHA - 30/70 - Copolymer in Pulverform erhalten, das eine bei 25°C in molarer Natriumchloridlösung gemessene logarithmische Viskositätszahl von 8,8 dl/g sowie eine gemessene Kationizität von 94,5% der theoretischen Kationizität aufwies.

Die gemäß den Beispielen erhaltenen Verfahrensprodukte erwiesen sich von hoher Wirksamkeit auf den ins Auge gefaßten Anwendungsgebieten, wie die obigen Tabelle V und VI erkennen lassen.

130038/0712

COPY

Sie liefern auch sehr vorteilhafte Resultate beim Einsatz zur Koaleszenz von Emulsionen, z.B. von Industrieflüssigkeiten auf der Basis von Produkten, die aus der Erdölchemie stammen, und von Emulsionen, die bei Grundwasserarbeiten anfallen.

Dem Fachmann sind zahlreiche weitere Modifikationen im Rahmen der Erfindung an die Hand gegeben.